Vol. XIV, No. 12. December 1938

植物研究雜誌

THE JOURNAL OF JAPANESE BOTANY

第十四巻 第十二號 (通巻第百四十八號) 昭和十三年十二月發行

Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe.

IX. Mitteilung.

Von Y. ASAHINA

朝比奈泰彥: 地衣成分ノ顯微化學的證明法 (其九)

Specieller Teil (Fortsetzung).

Nachtrag zum Nachweis der Thamnolsäure.

In der letzten Mitteilung[1] haben wir dargetan, dass sich die Thamnolsäure durch die Bildung des Decarboxy-thamnolsäureanils sicher erkennen lässt. Nun haben wir gefunden, dass die Thamnolsäure durch Barytwasser das in charakteristischen Formen krystallisierende Salz bildet.

Wird eine Spur Thamnolsäure, eventuell das Aceton-Extrakt einer thamnolsäurehaltigen Flechte, auf dem Objektträger mit gesättigter Barytlösung zusammengebracht, so entstehen nach einigen Minuten spindelige oder kahnförmige, dünne Blättchen von symmetrischer Auslösung, die sich oft in Drusen gruppieren (Fig. 96; Pl. VI, fig. 1). Die einzelnen Blättchen erscheinen fast farblos, aber übereinander geschichtete zitronen-gelb.

Der Gehalt an Thamnolsäure in den Flechten *Cladonia japonica* WAIN., *Cl. subsquamosa* NYL. und *Cl. persquamulosa* MERR. verraten sich schon durch die Reaktionen K+gelb→rot und PD+tiefgelb→rot. Um dies sicherzustellen, haben wir folgende Exsiccaten auf die Anil- und Baryumsalz-Bildung geprüft und ausnahmslos positive Resultate erhalten :

Cladonia japonica WAIN.

[1] Diese Zeitsch. XIV, 650 (1938).

Konsei-Pass, Nikko, Prov. Simotuke (No. 171)-leg. K. KIMURA; Osoresan, Prov. Mutu (No. 264)-leg. Y. ASAHINA, det. SANDSTEDE; Dake-Therme, Mt. Iwaki, Prov. Mutu (No. 6496)-leg. FAURIE; Sandstede Cladoniæ Exsiccatæ No. 1707—*Cl. subsquamosa* NYL. f. *nuda* SANDST. No. 880—*Cl. subsquamosa* NYL. f. *subulata* SANDST.

Cladonia subsquamosa NYL.

Sandstede Cl. exsicc. Nos 876, 723, 1016, 1015, 351.

Cladonia persquamulosa MERR.

Sandstede Cl. exsicc. No. 1402.

Auch zeichnen sich *Parmeliopsis pallescens* (HOFFM.) A. ZAHLBR.(=*P. aleurites* Auct.) und *Parmeliopsis americana* HILLMANN[2] durch die Reaktionen K+gelb→rot und PD+tiefgelb→rot aus, was sich wohl auf die Thamnolsäure zurückführen lässt. Nach oben erwähnten Methoden haben wir tatsächlich das Vorhandensein der Thamnolsäure in beiden Flechten festgestellt. Hierzu wurden folgende Exsiccaten untersucht:

Parmeliopsis pallescens (HOFFM.) A. ZAHLBRUCKNER.

Tyuzenzi-Nikko (No. 687)—leg. Y. ASAHINA (1924); Mt. Buko, Prov. Musasi (No. 82)—leg. Y. ASAHINA (1923); O-manako-Nikko (No. 688)—leg. F. FUZIKAWA (1931); Matuyama-Therme, Hokkaido (No. 829)—leg. Y. ASAHINA (1935); Magawa, Prov. Ettyu (No. 444)—leg. Y. ASAHINA (1936); Krypotogamæ exsicc. Vindob. No. 2462 (*Parmeliopsis aleurites* CROMB).

Parmeliopsis americana HILLMANN

Parmelia placorodia ACH.—TUCKERMANN, Lich. amer. sept. exsicc. No. 71.

ZOPFsche Angabe, dass *Parmelia aleurites* ACH. (d.h. *Parmeliopsis pallescens*) Atranorin und Lobarsäure enthalte, beruht auf einem Irrtum.

Identität der Hirtellsäure mit der Thamnolsäure.

Früher hat ZOPF[3] in *Usnea hirta* eine von ihm Hirtellsäure genannte Substanz entdeckt. Später hat er dieselbe Säure auch in *Usnea florida*, *U. dasypoga* und *Hypogymnia obscurata* aufgefunden. Dafür hat ZOPF die Formel $C_9H_{18}O_{10}$ (C 55.30%, H 4.54%) aufgestellt. In neuerer Zeit haben

[2] FEDDE, Repertorium, XXXIII (1933), 168—176.

[3] Flechtenstoffe (Jena 1907), s. 258.

SCHÖPF, HEUCK und DUNTZE[4] das Originalpräparat ZOPFscher Hirtellsäure näher untersucht und die Formel als $C_{19}H_{16}O_{11}$ (C 54.27%, H 3.84%) richtiggestellt. Die letztere ist nichts anders als die der Thamnolsäure, welche durch die Analyse der Spaltungsprodukte von ASAHINA und IHARA[5] gesichert würde. Nun beschreibt ZOPF: „Beim Zusammenbringen von zertrümmerten Hirtellsäure-Kryställchen mit Barytwasser unter Deckglas entsteht ein zitronengelbes Barytsalz, welches in sehr dünnen, spindelig oder kahnförmig gestalteten, winzigen Blättchen krystallisiert, die sich zu Paketen oder auch zu Drusen zusammenlagern können." Vergleicht man die ZOPFschen Abbildungen des hirtellsauren Baryums (Flechtenstoffe, s. 259, Fig. 42) mit denen des unseren thamnolsauren Baryums (Fig. 96), so sieht man eine vollkommene Uebereinstimmung der beiden. Also darf man wohl sagen, dass die ZOPFsche Hirtellsäure mit der Thamnolsäure identisch ist. Indessen konten wir in *Usnea florida* aus Japan keine Thamnolsäure nachweisen.

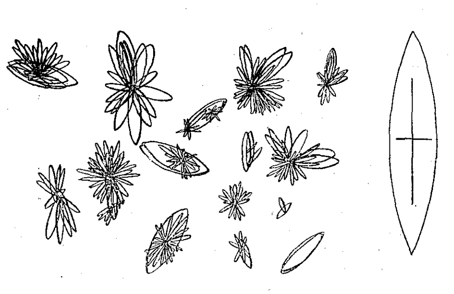


Fig. 96. Thamnolsäures Baryum.

Zeorin ($C_{30}H_{52}O_2$).

Von Y. ASAHINA und M. MITUNO.

Das Zeorin gehört zu den weit verbreiteten Flechtenstoffe. Seinerzeit zählte ZOPF[6] schon 16 Zeorin-Erzeuger, die man gewiss durch systematisches Aufsuchen noch vermehren kann. Die chemische Natur desselben blieb aber lange ungeklärt; man hat nur gewusst, dass es in allen Alkalien unlöslich ist und in der alkoholischen Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Erst in neuerer Zeit haben ASAHINA und AKAGI[7] seine Molekularformel als $C_{30}H_{52}O_2$ festgestellt und als ein zweiwertiger Alkohol der Triterpenoid-Gruppe erkannt.

4) Liebigs Annalen, *491*, 250 (1931). 5) Ber. Dtsch. chem. ges. *62*, 1196 (1929).
6) Flechtenstoffe (Jena 1907), s. 53. 7) Ber. Dtsch. chem. ges. *71*, 980 (1938).

Nach ZOPF[6] krystallisiert das Zeorin, je nach der Art und Weise des Umlösens hauptsächlich in drei Formen (Fig. 97 a, b, c). Benetzt man eine Spur Zeorin unter Deckglas mit der G. A. An.-Lösung (Glycerin-Alkohol-Anilin) und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so erhält man nach dem Erkalten farblose, winzige Kryställchen, die in allen oben erwähnten Formen auftreten. Benutzt man dabei als Lösungsmittel die G. E.-Lösung (Glycerin-Eisessig), so erhält man vorwiegend langgestreckte Formen (Pl. VI, fig. 2).

Versuchsbeispiel: Man extrahiert etwa 1 qcm Thallus-Stückchen von *Anaptychia speciosa* auf dem Objektträger durch Zutropfen von Aceton, häuft den eingetrockneten Aceton-Extrakt zusammen, bedeckt unter Zusatz eines Tropfens G. A. An.-Lösung mit dem Deckglas und erwärmt kurze Zeit auf einer Mikroflamme. Beim Erkalten sieht man unter dem Mikroskop farblose, spindelige Doppelpyramiden, die oft an beiden Spitzen abgestutzt und auch in Drusen zusammentreten (Pl. VI, fig. 3). Der andere Bestandteil, das Atranorin, verbindet sich mit Anilin unter Anil-Bildung und bildet gelbe, strahlig angeordnete, flache oder gekrümmte Nadeln.

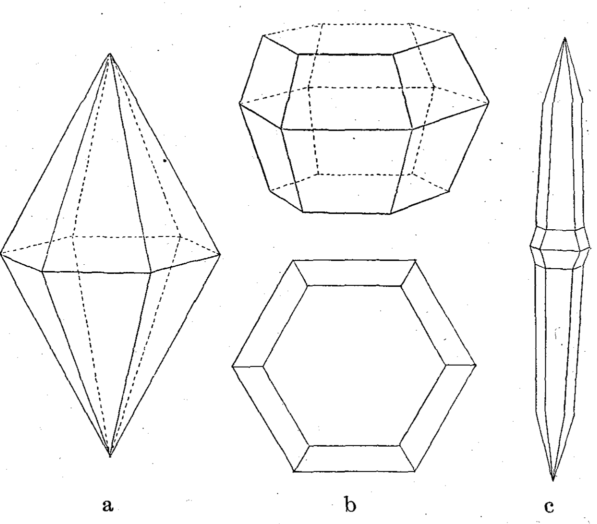


Fig. 97. Zeorin-Krystalle nach ZOPF.

In gleicher Weise extrahiert, liefert *Cladonia pleurota* ein Aceton-Extrakt, welches ein Gemisch von Zeorin und Usninsäure ist. Um die letztere aufzulösen, muss man das eingetroknete Extrakt unter Zusatz von der G. A. An.-Lösung etwas stärker erhitzen. Man erhält hierbei vorwiegend stark abgestutzte Doppelpyramiden (Fig. 97 b).

Bellidiflorin.

Von Y. ASAHINA und M. MITUNO.

Das Bellidiflorin wurde von ZOPF[8] in den von roten Apothecien befreiten Lagerstielen der *Cladonia bellidiflora* var. *coccocephala*, neben Squamatsäure, Usninsäure und Zeorin entdeckt. Aus Benzol umgelöst, krystallisiert das Bellidiflorin, entweder in winzigen dicken vierseitigen Prismen mit rhombischer Grundfläche (Fig. 98 D,F) oder dünnen Platten (Fig. 98 A, B, C, E), deren Grundfläche a zwischen gekreuzten Nikols bei jeder Drehung dunkel bleiben. ASAHINA und S. SASAKI[9] haben aus japanischer *Cl. bellidiflora* auch das Belliaflorin rein dargestellt. Das aus seiner Benzollösung durch Alkohol-Zusatz ausgefällte Präparat trat vorwiegend in rhombischen Tafeln (Pl. VI, fig. 5) auf. Wie Zopf angab, erscheinen dickere Platten rotbraun bis dunkelbraun, dünnere gelbbraun. Wird eine Spur der pulverisierten Substanz unter Deckglas mit der G. A. An.-Lösung benetzt und durch Erhitzen über Mikroflamme umgelöst, so wandelt es sich in grünlichgelben, winzigen, gleichseitig-sechseckigen Tafeln um (Pl. VI, fig. 4). Diese Eigenschaft des Bellidiflorins lässt sich bequem zum mikrochemischen Nachweis desselben in Flechten-Thalli verwerten.

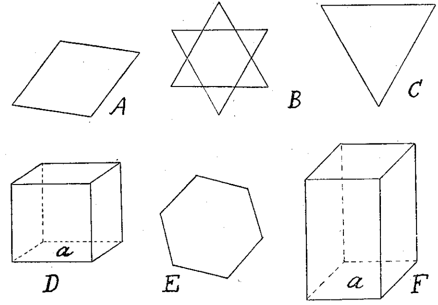


Fig. 98. Bellidiflorin-Krystalle nach ZOPF.

Versuchsbeispiel: Man extrahiert ein Stück Podetium der *Cladonia bellidiflora* in Büretten-Röhrchen (diese Zeitsch. XIII, 529 (1937)) mit Aceton in der Wärme und verdunstet den Auszug auf dem Objektträger. Dann sammelt man das eingetrocknete Extrakt am Zentrum des Objektglas an, bedeckt mit Deckglas und erhitzt unter Zusatz eines Tropfens der G. A. An.-Lösung vorsichtig. Sofort bildet die Squamatsäure das charakteristische in farblosen, rhombischen Prismen krystallisierende Anilinsalz (diese Zeitsch.

8) Ber. Dtsch. bot. ges. XXVI. (Festschrift), s. 67 (1907); Flechtenstoffe (Jena 1907), s. 332. 9) Noch nicht publiziert.

XIV., 650 [1938]), während die Usninsäure aufgelöst wird. Erst nach einiger Zeit kommt das Bellidiflorin in Form von winzigen, grünlichgelben, sechseckigen Tafeln zum Vorschein (Fig. 99).

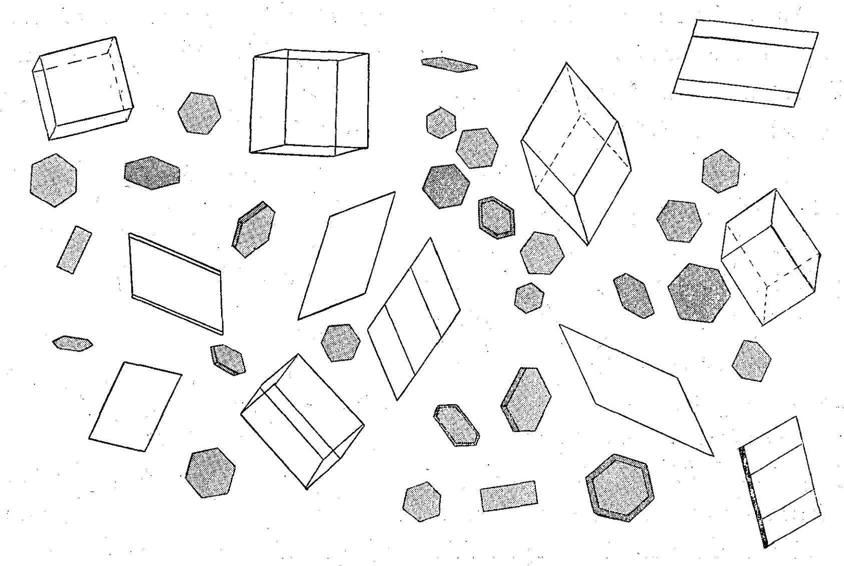


Fig. 99. Das aus der G. A. Anilin-Lösung umgelöste Aceton-Extrakt der *Cladonia bellidiflora*. Bellidiflorin (dunkles) und squamtsaures Anilin (helles).

Da das Lösungsmittel des Zeorins (s. oben) auch dasselbe ist, so müssen das Zeorin und das Bellidiflorin, falls sie nebeneinander vorkommen, gleichzeitig erkannt werden. Aber im Gegensatz zur Zopfschen Angabe, konnten wir in keinen, uns zur Verfügung gestellten bellidiflora-Exemplaren das Zeorin finden.

Erklarung der Tafel VI.

1. Thamnolsaures Baryum. 2. Zeorin-Krystalle umgelöst unter Deckglas aus der G. E.-Lösung. 3. Zeorin-Krystalle gebildet durch Umlösen des Aceton-Extrakts der *Anaptychia speciosa* aus der G. A. An.-Lösung. 4. Bellidiflorin-Krystalle umgelöst aus der G. A. An.-Lösung. 5. Bellidiflorin-Krystalle gebildet durch Fällen mit Alkohol aus der Benzollösung.

Berichtigungen.

VIII. Mitteilung: diese Zeitschrift XIV. Oktober-Heft;

	lies	statt
S. 651, 11–12te Zeile von unten	Decarboxy-thamnol-säure	Decarbo-thamnol-säure
S. 652, 4te Zeile von oben	Decarboxy-thamnol-säure	Decarbo-thamnol-säure
S. 653, 13te Zeile von unten	Chinolinsalz	Anilin-salz
„ 14te Zeile von unten	Chinolin-	Anilin-

青ヶ島ノ植物

津　山　尚

T. Tuyama: On the Plant of Isl. Aogasima.

青ケ島ハ富士火山帯ニ屬スル小ナル休火山島デ、大體北緯32°35′東經139°45′ニアリ、北方ハ 57 km. ヲ隔テテ八丈島ニ到リ、南方ハ 300 km. ヲ隔テテ北鳥島ニ到ル。島ノ大部分ノ面積ヲ占メテ中央ニ直徑約 2 km. ノ舊火口ガアリ、火口原中ニ更ニ小丘ガアル。裾野ハ全體ガ強ク海蝕ヲ受ケテ斷崖ヲナスガ、南方ハ特ニ甚シク、斷崖ハ外輪山ニ迫ツテヰル。舊火口壁ハ南方ハ高サ約 100 m. 北方ハ 500 m. アル。

記錄ニヨレバ 1652 年（承應元年）ニ一度煙ヲ噴出シタ事ガアツタガ、1780 年（安永 9 年）及ビ 1781 年（天明元年）ニモ地震ヲ伴ツタ湧水ヤ小爆發ガアツタ。1783 年（天明 3 年）ノ爆發ニハ岩石、灰、泥土ヲ吹キ上ゲテ民家 61 軒ヲ燒失シ、火口内ノ畑ニハ 3–4 尺、山ノ手ノ坂地ニハ 1 尺位ノ土砂ガ降リ積リ、凡テノ植物ガ枯死シ去リ、僅カニ東北ノ一隅ニノミ綠色ガ殘ツテヰルノガ認メラレタ。然ルニ 1785 年（天明 5 年）ニハ徑 120–130 尺ノ大火口ヲ生ジテ最大ノ爆發ヲナシ、避難ノ船モ沖合 7–8 里迄ハ降灰デ難澁シタ程デ、乘リ遅レタ者 130 名許ハ燒死、溺死、或ハ餓死ヲ遂ゲタ。夫レ以來シバラク火山活動ヲ中止シテ今日ニ至ツタガ、未ダ一個所火口原中ニ溫泉ヲ湧出シテヰル。

爆發以前ニハ相當ノ大木ガアツタラシク、「神土（火口小丘ノ意）ノ周圍ニハ

1

2

3

4

5

Y. ASAHINA: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (IX)

朝比奈泰彥：地衣成分ノ顯微化學的證明法（其九）